

**. WO2002010310A1 20020207 HOT-MELT GLUES FOR MAKING PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES** Assignee/Applicant: NAT STARCH & CHEMICAL SAS ; GIVORD ROLAND ; ROZIER ERIC ; SWEETING FABIENNE Inventor(s) : GIVORD ROLAND ; ROZIER ERIC ; SWEETING FABIENNE Priority (No,Kind,Date) : FR0010159 A 20000801 I ; FR0010868 A 20000823 I Application(No,Kind,Date): FR0102518 W 20010801 IPC: 7C 09J 153/00 A Language of Document: FRE Abstract:

The invention concerns hot-melt glues for making pressure-sensitive adhesives, based on thermoplastic rubber, comprising 5 to 40 wt. % of thermoplastic rubber, 20 to 80 wt. % of so-called tacky resin, 0 to 30 wt. % of aromatic resin, 0.05 to 3 wt. % of plasticizing agent. The invention is characterised in that the glues have a content of 1 to 15 % of EPM or EPDM polymer.

AB\_\_

#### Legal Status:

Date +/- Code Description

2002 (+) AK 0207 DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

2002 (+) AL 0207 DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of corresponding patent document: A1; GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG

2002 0403 121 EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN THIS APPLICATION

2002 0411 DFPEREQUEST FOR PRELIMINARY EXAMINATION FILED PRIOR TO EXPIRATION OF 19TH MONTH FROM PRIORITY DATE

2003 REG REFERENCE TO NATIONAL CODE : DE; : 8642;

0612

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 février 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/10310 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C09J 153/00, 123/16 // 201/00, 201/00, 123/16

(74) Mandataire : CABINET GERMAIN & MAUREAU;  
BP 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02518

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 1 août 2001 (01.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/10159 1 août 2000 (01.08.2000) FR  
00/10868 23 août 2000 (23.08.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : NATIONAL STARCH & CHEMICAL SAS (FR/FR); ZI Nord Rue Grange Morin, F-69400 Arnas (FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GIVORD, Roland [FR/FR]; 570 rue de Montmelas, F-69400 Gleize (FR). ROZIER, Eric [FR/FR]; Chemin d'Arras, F-01600 Saint Didier de Formans (FR). SWEETING, Fabienne [GB/GB]; 8 Tasso Road, London, Greater London W6 8LZ (GB).

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 02/10310 A1

(54) Title: HOT-MELT GLUES FOR MAKING PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES

(54) Titre : COLLES THERMOFUSIBLES DESTINÉES A LA FABRICATION D'ADHÉSIFS SENSIBLES A LA PRESSION

(57) Abstract: The invention concerns hot-melt glues for making pressure-sensitive adhesives, based on thermoplastic rubber, comprising 5 to 40 wt. % of thermoplastic rubber, 20 to 80 wt. % of so-called tacky resin, 0 to 30 wt. % of aromatic resin, 0.05 to 3 wt. % of plasticizing agent. The invention is characterised in that the glues have a content of 1 to 15 % of EPM or EPDM polymer.

(57) Abrégé : Colles thermofusibles, destinées à la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression, à base de caoutchouc thermoplastique, comprenant de 5 à 40 % en poids de caoutchouc thermoplastique, de 20 à 80 % en poids de résine dite tackifiante, de 0 à 30 % en poids de résine aromatique, de 0,05 à 30 % en poids de plastifiant, caractérisées par une teneur de 1 à 15 % de polymère EPM ou EPDM.

## **COLLES THERMOFUSIBLES DESTINÉES À LA FABRICATION D'ADHÉSIFS SENSIBLES À LA PRESSION**

La présente invention concerne le domaine des adhésifs sensibles à la pression et plus particulièrement le domaine des adhésifs  
5 sensibles à la pression sans solvant, thermofusibles dits « hot-melt ».

Ces colles thermofusibles se caractérisent par un collant résiduel à température ambiante et sont destinées à l'enduction de supports, pour la réalisation par exemple d'étiquettes ou de rubans adhésifs, de nature variée comme les matériaux plastifiés, les textiles, les mousses ou le papier.

10 La formulation des adhésifs sensibles à la pression destinés à être mise en œuvre par solubilisation en phase solvant puis séchage après enduction est bien connue et décrite voir D. Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (Van Nostrand, N.Y. (1989), mais les problèmes de consommation d'énergie et d'écologie ont rendu ces  
15 techniques de mises en œuvre moins intéressantes.

La formulation des adhésifs sensibles à la pression destinés à être mis en œuvre par des techniques dites « hot-melt » sans solvant à base de caoutchoucs thermoplastiques ou de copolymères éthylène-vinylacétate est basée sur le mélange, dans des proportions variant en  
20 fonction des qualités adhésives recherchées et des difficultés de mise en œuvre, de 5 à 40 % en poids de caoutchouc thermoplastique, de 20 à 80% en poids de résine dite tackifiante, de 0 à 30 % en poids de résine aromatique et de 0,05 à 30 % en poids de plastifiant, pour obtenir une colle qui sera enduite par thermofusion sur des supports variables et  
25 présentera un collant résiduel à température ambiante.

Dans le présent texte, les proportions des différents constituants dans les formulations sont données sauf indication contraire en pourcentage en poids par rapport au poids total de la formulation.

Par "caoutchouc thermoplastique", on entend par exemple les  
30 copolymères comprenant des monomères vinylaromatiques comme le styrène ou des monomères 1,3 diènes comme le butadiène ou l'isoprène ou comme l'éthylène-butylène ou l'éthylène-propylène c'est à dire les caoutchoucs thermoplastiques comme le Styrène-Isoprène-Styrène (SIS), Styrène-Butadiène-Styrène (SBS), Styrène-Ethylène-Butylène-Styrène  
35 (SEBS) ou Styrène (Ethylène-Propylène) Styrène (SEPS, SEEPS).

Par "résine tackifiante", on désigne une résine destinée à améliorer les propriétés adhésives instantanées du mélange, ces résines sont par exemple des résines d'hydrocarbure de type C5 ou C5 modifiées, des résines terpéniques et terpènes modifiés, des résines d'hydrocarbures  
5 de type dicyclopentadiène et des résines d'origine naturelle comme les esters de colophane et les esters de tail oil.

Par "résine aromatique", on entend une résine destinée à améliorer la cohésion interne du mélange, ces résines sont par exemple des résines dérivées du styrène, comme les résines dérivées de l'alpha-méthyl-  
10 styrène.

Par "plastifiant", on entend un additif destiné à améliorer la plasticité des polymères mis en œuvre, ces produits qualifiés de plastifiants sont le plus souvent des polymères ou des huiles de bas poids moléculaire voir K.F. Heinisch, Dictionary of Rubber, John Wiley & Sons, N.Y, (1974)  
15 comme par exemple des huiles paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques en général ou leurs mélanges, mais aussi du caoutchouc liquide.

Des additifs comme des antioxydants 0 à 5 % en poids, par exemple des antioxydants de type phénolique, thioesters ou phosphites ou comme des absorbeurs d'U.V. peuvent être ajoutés au mélange ainsi que  
20 des charges comme par exemple du carbonate de calcium, du Kaolin, du sulfate de calcium, du talc, de l'oxyde de zinc ou des microsphères de verre.

Des colorants ou pigments peuvent être éventuellement ajoutés à la colle obtenue sans altération des propriétés physico-chimiques.

25 Les supports destinés à être enduits par des techniques d'enduction hot-melt sont des supports comme par exemple des supports plastiques sous forme de film ou de plaques, des supports fibreux, des mousses ou des supports papier.

Lorsque ces supports sont des supports plastiques, ils sont  
30 susceptibles d'avoir été plastifiés et donc de comporter des plastifiants ou des substances plastifiantes.

Ces substances plastifiantes vis à vis des constituants des supports sont également des plastifiants potentiels de la colle préalablement enduite sur ledit support.

35 Comme précédemment exposé, la formulation des adhésifs sensibles à la pression à base de caoutchoucs thermoplastiques destinés à

être mis en œuvre par des techniques dites « hot-melt » sans solvant a conduit à recourir pour améliorer la plasticité de ces polymères à l'utilisation de produits qualifiés de plastifiants.

5 Ces substances plastifiantes vis à vis des constituants de la colle sont également des plastifiants potentiels du support préalablement enduit au moyen de ladite colle.

10 Ces plastifiants qui facilitent la mise en œuvre des caoutchoucs thermoplastiques sont connus pour altérer les performances adhésives et leur teneur dans les colles est le résultat de nombreux essais de formulation, qui permettent d'obtenir des colles présentant des caractéristiques satisfaisantes au niveau de l'adhésivité tout en étant suffisamment plastiques pour être mises en oeuvre sans difficultés par les techniques hot-melt.

15 De la même manière, la teneur en plastifiant des supports plastiques est le résultat d'essais de formulation permettant d'obtenir un support présentant des caractéristiques particulières et un ajout de plastifiant sera susceptible de le dégrader.

20 Sur des supports comme du papier ou du textile, tout apport de plastifiant provoquera des dégradations comme par exemple des tâches, des auréoles, voire une dégradation des qualités physiques du support par gonflement ou détrempe.

25 Parmi les défauts répertoriés par les fabricants d'adhésifs sensibles à la pression, on note des défauts d'aspects des supports comme par exemple des tâches, auréoles, dépôts blanchâtres, ou un gonflement.

Pour les colles, des problèmes de fluage, de traces à l'arrachage et de pégosité excessive de la masse sont signalés.

30 Des difficultés lors de la découpe des adhésifs peuvent également être rencontrées entraînant, encrassement des outils de découpe, pertes de matière et défauts d'aspect, par exemple lors de la fabrication d'étiquettes ou lors de la découpe pour la fabrication de rubans.

Ces défauts peuvent être des conséquences de migrations des plastifiants qui viennent détruire les équilibres des formulations des colles et/ou altérer les supports.

35 Ces migrations vont avoir lieu en fonction des affinités des composés des formulations vis à vis des plastifiants et de la compatibilité des compositions avec les différents plastifiants mais aussi des capacités

d'absorption des supports et de la compatibilité des matières des supports avec les différents plastifiants.

Ces migrations auront deux effets possibles :

- 5 - altération des propriétés de la masse adhésive avec un ramollissement et une diminution de la cohésion interne et
- altération des propriétés du support avec formation de tâches, auréoles et dégradation physique par ramollissement et/ou détrempeage.

De façon surprenante, la Demanderesse a résolu ce problème de  
10 migration des plastifiants par l'addition d'élastomère de type Ethylène-Propylène copolymère ou Ethylène-Propylène diène Terpolymère, EPM ou EPDM par exemple comme additifs dans les formulations destinées à la préparation de thermofusibles pour adhésifs hot-melt.

Cette addition d'élastomère de type EPM ou EPDM de 1 à 15 %  
15 en poids lui a permis de réduire, voire de supprimer, ces phénomènes, tout en n'altérant pas les propriétés intrinsèques de la masse adhésive ainsi modifiée.

Les copolymères d'éthylène et de propylène EPM ou EPDM sont obtenus en polymérisant dans des proportions convenables de l'éthylène,  
20 du propylène et un diène, terpolymère par exemple. Ces copolymères n'ont aucune caractéristique de collant à cru mais une excellente résistance au vieillissement, à la chaleur et ils sont connus pour accepter de grandes quantités de charges d'huile.

Ces polymères ne sont pas utilisés comme polymères  
25 thermoplastiques dans des formulations d'adhésifs sensibles à la pression classiques, ils entrent dans la composition de divers matériaux plastiques comme les matériaux pour l'étanchéité des toits et dans des mastics ou des colles.

On connaît dans le document EP-A-O 050 044, des  
30 compositions adhésives contenant des EPDM sulfonés. Ces compositions adhésives hot-melt sont des colles ne présentant pas de collant résiduel et ne sont pas utilisées comme adhésifs sensibles à la pression, de plus ce document précise que les EPDM ont de mauvaises propriétés adhésives.

Selon le document EP-A-O 714 963, des compositions pour  
35 rubans adhésifs qui comprennent au moins un caoutchouc EPDM et un additif péguéux pour améliorer l'adhésivité sont décrites. Ces rubans

adhésifs sont utilisés pour jointoyer des feuilles de caoutchouc pour l'étanchéité des toitures, ces rubans adhésifs présentent, grâce à leur composition riche en EPDM, une excellente tenue au vieillissement par la chaleur et une bonne résistance aux intempéries. Ces rubans adhésifs  
5 jouent un rôle de joint.

Ces EPDM ou EPM n'ont jamais été utilisés comme additifs dans des formulations destinées à la fabrication de colles pour adhésifs sensibles à la pression et leur compatibilité avec de telles formulations n'a jamais été vérifiée.

10 Un objet de l'invention est la formulation de colles thermofusibles, destinées à la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression, à base de caoutchoucs thermoplastiques, caractérisées par une teneur de 1 à 15 % de polymère EPM ou EPDM.

15 Plus particulièrement, un objet de l'invention est la formulation de colles thermofusibles, destinées à la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression, à base de caoutchoucs thermoplastiques, comprenant de 5 à 40 % en poids de caoutchouc thermoplastique, de 20 à 80% en poids de résine dite tackifiante, de 0 à 30 % en poids de résine aromatique, de 0,05 à 30 % en poids de plastifiant, caractérisées par une teneur de 1 à 15 %  
20 de polymère EPM ou EPDM.

Dans les formulations de colles selon l'invention, de façon surprenante ces EPDM ou EPM répondent à un cahier des charges, qui outre la possibilité d'absorber de grandes quantités d'huile, propriété connue pour ces produits, leur permet d'être miscibles et compatibles avec  
25 les ingrédients utilisés dans les formulations destinées à la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression sans dégrader leurs propriétés de base, d'être mis en œuvre par les procédés classiques utilisés grâce à leur viscosité adaptée et surtout de limiter la migration des plastifiants et donc de stabiliser les propriétés adhésives des masses qui les contiennent.

30 Un autre objet de l'invention est l'utilisation, dans toutes formulations d'adhésifs sensibles à la pression, de polymères EPM ou EPDM comme additif destiné à supprimer les phénomènes de migration des plastifiants et leurs effets.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de polymères de  
35 type EPM ou EPDM, comme additif dans des compositions adhésives sensibles à la pression mises en œuvre par thermofusion, pour améliorer la

## 6

découpe et/ou supprimer les phénomènes de migration des plastifiants et leurs effets.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de polymères de type EPM ou EPDM, comme additif dans des compositions adhésives sensibles à la pression à base de caoutchouc thermoplastique mises en œuvre par thermofusion, pour améliorer la découpe et/ou supprimer les phénomènes de migration des plastifiants et leurs effets.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de polymères de type EPM ou EPDM, comme additif dans des compositions adhésives sensibles à la pression à base de caoutchouc thermoplastique, comprenant de 5 à 40 % en poids de caoutchouc thermoplastique, de 20 à 80% en poids de résine dite tackifiante, de 0 à 30 % en poids de résine aromatique, de 0,05 à 30 % en poids de plastifiant, mises en œuvre par thermofusion, pour améliorer la découpe et/ou supprimer les phénomènes de migration des plastifiants et leurs effets.

De préférence, les EPDM, EPM ou EPM modifiés utilisés pour les formulations selon l'invention seront des élastomères dont la présentation et les propriétés rhéologiques sont compatibles avec la formulation de colles hot-melt comme par exemple des présentations en granules et des grades présentant une viscosité Mooney à 125 °C comprise entre 5 et 30 (méthode ASTM D1646-95 : ML1 + 4 à 125°C).

Dans le cadre de la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression, on réalise une enduction de la composition selon l'invention sur un support adéquat au grammage souhaité, selon les techniques connues de l'homme du métier suivant un procédé hot-melt à une température comprise entre 110 °C à 160°C.

Les adhésifs sensibles à la pression obtenus par enduction de colles selon l'invention ont un pouvoir adhésif instantané identique, voire supérieur, aux adhésifs sensibles à la pression ne contenant pas d'EPDM ou d'EPM comme additif, après enduction sur support plastifié.

Les adhésifs obtenus par enduction de colles selon l'invention sur des supports plastifiés type EPDM plastifié et plaques de bitume conservent leurs propriétés initiales au cours de vieillissement accéléré en étuve, notamment le pouvoir adhésif et la cohésion de la colle.



Les adhésifs sensibles à la pression obtenus par enduction de colles selon l'invention sur un support absorbant ne laissent apparaître aucune tache ou migration après un vieillissement thermique accéléré.

Un autre objet de l'invention est les adhésifs sensibles à la  
5 pression obtenus par enduction d'une colle caractérisée par une teneur de 1 à 15 % de polymère EPDM ou EPM.

D'autres avantages, caractéristiques et applications de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation.

10 L'ensemble de ces éléments n'est nullement limitatif mais est donné à titre d'illustration.

Les caractéristiques des colles selon l'invention et les performances des adhésifs sensibles à la pression résultant de l'enduction de colles selon l'invention sont testées et mesurées par les techniques  
15 décrites ci-après.

Ces techniques permettent de mettre en évidence le rôle d'additifs permettant d'agir contre les phénomènes de migration des plastifiants, des polymères EPDM ou EPM utilisés dans des formulations d'adhésifs sensibles à la pression selon l'invention.

20

Mesure du pouvoir adhésif instantané :

Cette méthode permet de contrôler l'adhésion instantanée ou « tack » et de comparer l'adhésion instantanée de différents produits.

Cette adhésion instantanée s'exprime comme la force requise  
25 pour décoller, à une vitesse donnée, une boucle du matériau dont une surface déterminée a été préalablement mise en contact avec un substrat standard.

Une machine de traction avec possibilité d'aller-retour de la mâchoire à une vitesse de déplacement vertical de 300 mm/min avec  
30 une précision de  $\pm 2\%$  est utilisée pour coller une bande d'adhésif de 25 mm de largeur sur une plaque de verre sur une section de 25 mm x 25 mm, puis décoller après inversion du sens de déplacement ladite bande.

La force nécessaire pour un décollage complet de la section  
35 d'adhésif est mesurée, elle est exprimée en Newton.

**Mesure du pouvoir adhésif (180°) à 300 mm par minute :**

Cette méthode permet de quantifier la constance du pouvoir adhésif des adhésifs sensibles à la pression.

- Le pelage est défini comme étant la force requise pour enlever,  
5 un matériau enduit d'adhésif sensible à la pression qui a été appliquée dans des conditions précises sur une plaque de test normalisée, de cette plaque de test à un angle et une vitesse définis.

La force d'adhésion est mesurée 20 minutes et 24 heures après application.

- 10 Cette mesure est effectuée avec un dynamomètre capable d'effectuer le pelage d'un complexe adhésif sous un angle de 180° avec une vitesse de séparation de 300 mm par minute avec une précision de  $\pm 2\%$ .

- Le pouvoir adhésif est exprimé comme étant la moyenne des  
15 résultats des bandes testées en Newton par 25 mm de largeur.

**Vieillissement accéléré :**

- Les formulations après enduction sont placées en étuve à différentes températures et le pouvoir adhésif est mesuré régulièrement, à  
20 des intervalles de temps prédéterminés, par des tests de pelage à 100 mm par minute, en comparaison avec des formulations d'adhésifs sensibles à la pression, commercialisées, utilisées comme témoin.

**Test de découpe :**

- 25 Cette méthode permet de prévoir la facilité de découpe d'un support enduit avec une masse adhésive en mesurant la force nécessaire pour rompre une couche d'épaisseur donnée de masse adhésive enduite entre deux feuilles de papier prédécoupées, en mesurant l'extension de la masse avant sa rupture et en observant la tendance à former des fils durant  
30 l'application de la force. La force nécessaire à la rupture est mesurée, elle est exprimée en Newton.

**EXEMPLE N°1 :**

- 35 Une composition adhésive sensible à la pression selon l'invention est obtenue en mélangeant  $20\% \pm 5\%$  de caoutchouc de type

SIS ( VECTOR 4113 [EXXON® ou KRATON D1161NS (SHELL)] avec 6 %  
± 3 % de polymère de type EPDM (Nordel IP 3720 – DUPONT de  
NEMOURS –viscosité  $20 \pm 4$  – teneur en diène 0,5 %), 56,2 % ± 10% de  
résine de type C5 [Wingtac Extra (GOOD YEAR)], 17,0 % ± 5 % d'huile de  
5 type naphénique [Nyflex 222B (NYNAS)] et 0,8 % ± 0,7 %  
d'antioxydants [IRGANOX 1010 (CIBA)].

On obtient une colle dont la Viscosité Brookfield module  
27-20 t/minute est de 10000 mPa.s à 180°C.

10

Son point de ramollissement est de 120°C (méthode Mettler).

Après enduction sur support EPDM plastifié on obtient un ruban  
adhésif dont le pouvoir adhésif sur verre est de 40 N/2,5 cm (pouvoir  
15 adhésif à 180°C)

Les résultats de résistance au vieillissement obtenus pour une  
formulation selon l'exemple 1 en comparaison avec une formulation de  
DUROTAK H1540 (NATIONAL STARCH) sont rassemblés dans le tableau  
20 ci-dessous.

	<b>DUROTAK H 1540</b>	<b>EXEMPLE 1</b>
<b>ISCOSITE à 180 °C</b>	<b>8000 mPa.s</b>	<b>10000 mPa.s</b>
<b>Point de ramollissement ETTTLER</b>	<b>120 °C</b>	<b>120 °C</b>
<b>Ouvroir Adhésif Instantané</b>	<b>38 N</b>	<b>35 N</b>
<b>Ouvroir Adhésif à 100 mm par mn</b>	<b>40 N</b>	<b>40 N</b>
<b>Induction sur plaque de bitume Elage à 100 mm/mn près 7 jours à 40 °C</b>	<b>5 N</b>	<b>10 N</b>
<b>Induction sur EPDM lastifié Elage à 100 mm/mn Initial</b>	<b>3,0 N</b>	<b>3,2 N</b>
<b>près 24 h à 50°C</b>	<b>2,0 N</b>	<b>3,5 N</b>
<b>près 48 h à 50°C</b>	<b>1,6 N</b>	<b>3,8 N</b>
<b>près 7 jours à 40°C</b>	<b>1,5 N</b>	<b>4,5 N</b>

**EXEMPLE N°2 :**

5

Une composition adhésive sensible à la pression selon l'invention est obtenue en mélangeant 20%  $\pm$  5 % de caoutchouc de type SIS ( VECTOR 4114 (EXXON° ou KRATON D1163 (SHELL)) avec 10 %  $\pm$  5 % de polymère de type EPDM (contenant deux phases une phase éthylène propylène caoutchouc et une phase semi-cristalline polypropylène) [HiFax CA60A (MONTELL POLYOLEFINS)], 40 %  $\pm$  10% de résine de type C5 [Wingtac Extra (GOOD YEAR)], 10,0 %  $\pm$  5 % d'huile de type paraffine [Enerpar M1930 (BP Chemical)] , 10,0 %  $\pm$  5 % d'ester de colophane [Sylvalite RE 105S (ARIZONA) et 0,5 %  $\pm$  0,5 % d'antioxydant phénolique [IRGANOX 565 (CIBA)] et 0,5 %  $\pm$  0,5 % d'antioxydant phosphite [IRGAFOS 168 (CIBA)].

15

On obtient une colle dont la Viscosité Brookfield module 27-20 t/minute est de 23000 mPa.s à 160°C.

5 Son point de ramollissement est de 116°C (méthode Mettler).

Après enduction sur support EPDM plastifié on obtient un ruban adhésif dont le pouvoir adhésif sur verre est de 36 N/2,5 cm (pouvoir adhésif à 180°C) et le pouvoir adhésif à 300 mm par minute est de 55 N  
10 (mesure à 20mn).

Le pic obtenu lors du test de découpe permet de prévoir une bonne aptitude à la découpe.

15

EXEMPLE N°3 :

Une composition adhésive sensible à la pression selon l'invention est obtenue en mélangeant 22,1%  $\pm$  5 % de caoutchouc de  
20 type SIS [KRATON D1163 (SHELL)] et 16,6 %  $\pm$  5 % de caoutchouc (EUROPRENE SOL1205) avec 2 %  $\pm$  0,5 % de polymère de type EPDM (Nordel IP 3720 - DUPONT de NEMOURS), 40 %  $\pm$  10% de résine aliphatique ( ESCOREZ 5400), 19,5 %  $\pm$  5 % d'huile de type paraffine [Enerpar M1930 (BP Chemical)], 0,5 %  $\pm$  0,5 % d'antioxydant  
25 [IRGANOX 1010 (CIBA)] et 0,5 %  $\pm$  0,5 % d'antioxydant phosphite [IRGAFOS 168 (CIBA)].

Le pic obtenu lors du test de découpe permet de prévoir une très bonne aptitude à la découpe.

30

## REVENDEICATIONS

1. Colles thermofusibles, destinées à la fabrication  
5 d'adhésifs sensibles à la pression, à base de caoutchoucs thermoplastiques, comprenant de 5 à 40 % en poids de caoutchouc thermoplastique, de 20 à 80% en poids de résine dite tackifiante, de 0 à 30 % en poids de résine aromatique, de 0,05 à 30 % en poids de plastifiant, caractérisées par une teneur de 1 à 15 % de polymère EPM  
10 ou EPDM.

2. Colles thermofusibles, destinées à la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression, selon la revendication 1, caractérisées en ce que le caoutchouc thermoplastique est choisi parmi les copolymères comprenant des monomères vinylaromatiques comme le styrène, le  
15 butadiène, l'isoprène, l'éthylène-butylène ou l'éthylène-propylène.

3. Colles thermofusibles, destinées à la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression, selon la revendication 2, caractérisées en ce que le caoutchouc thermoplastique est choisi parmi les copolymères comme le Styrène-Isoprène-Styrène, le Styrène-Butadiène-Styrène, le  
20 Styrène-Ethylène-Butylène-Styrène ou le Styrène(Ethylène-Propylène)Styrène.

4. Colles thermofusibles, destinées à la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression, selon la revendication 1, caractérisées en ce que le plastifiant est choisi parmi les huiles de bas poids moléculaire  
25 comme les huiles paraffiniques, aromatiques ou naphéniques et leur mélange.

5. Utilisation de polymères de type EPM ou EPDM, comme additif dans des compositions adhésives sensibles à la pression à base de caoutchouc thermoplastique, comprenant de 5 à 40 % en poids de  
30 caoutchouc thermoplastique, de 20 à 80% en poids de résine dite tackifiante, de 0 à 30 % en poids de résine aromatique, de 0,05 à 30 % en poids de plastifiant, mises en œuvre par thermofusion, pour supprimer les phénomènes de migration des plastifiants.

6. Ruban adhésif caractérisé en ce qu'il est obtenu par  
35 l'enduction sur un support d'une composition adhésive selon les revendications 1, 2, 3, ou 4.

7. Utilisation de polymères de type EPM ou EPDM, comme additif dans des compositions adhésives sensibles à la pression à base de caoutchouc thermoplastique mises en œuvre par thermofusion, pour améliorer la découpe.
- 5 8. Utilisation de polymères de type EPM ou EPDM, comme additif dans des compositions adhésives sensibles à la pression à base de caoutchouc thermoplastique, comprenant de 5 à 40 % en poids de caoutchouc thermoplastique, de 20 à 80% en poids de résine dite tackifiante, de 0 à 30 % en poids de résine aromatique, de 0,05 à 30 % en
- 10 poids de plastifiant, mises en œuvre par thermofusion, pour améliorer la découpe.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02518

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J153/00 C09J123/16 //C09J201/00,201:00,123:16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 427 850 A (GOTOH MASAHIKO ET AL) 27 June 1995 (1995-06-27) column 4, line 3 - line 51 column 5, line 10 - line 28 claims 1-3 example 4 claims 1-3	1-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 106729 A (NICHIBAN CO LTD), 20 April 1999 (1999-04-20) abstract	1-8
X	& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; abstract	1-8
	---	
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2001

Date of mailing of the international search report

21/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02518

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 705 551 A (ERCILLO JESSE C ET AL)  6 January 1998 (1998-01-06)  column 4, line 39 - column 5, line 6  column 5, line 59 - line 62  column 6, line 5 - line 44  claims 1-25</p>	7,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02518

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5427850	A	27-06-1995	JP 2713519 B2	16-02-1998
			JP 5194923 A	03-08-1993
			KR 225664 B1	15-10-1999
			KR 225665 B1	15-03-2000
			US 5286781 A	15-02-1994
JP 11106729	A	20-04-1999	NONE	
US 5705551	A	06-01-1998	US 5322876 A	21-06-1994
			AT 177458 T	15-03-1999
			AU 672187 B2	26-09-1996
			AU 3242893 A	28-06-1993
			CA 2125185 A1	10-06-1993
			DE 69228612 D1	15-04-1999
			DE 69228612 T2	09-09-1999
			EP 0615530 A1	21-09-1994
			ES 2128413 T3	16-05-1999
			FI 942652 A	04-08-1994
			JP 7504213 T	11-05-1995
			WO 9311187 A1	10-06-1993

# **RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande Internationale No  
PCT/FR 01/02518

## **A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 C09J153/00 C09J123/16 //C09J201/00,201:00,123:16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## **B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## **C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 427 850 A (GOTOH MASAHIKO ET AL) 27 juin 1995 (1995-06-27) colonne 4, ligne 3 - ligne 51 colonne 5, ligne 10 - ligne 28 revendications 1-3 exemple 4 revendications 1-3	1-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 juillet 1999 (1999-07-30) & JP 11 106729 A (NICHIBAN CO LTD), 20 avril 1999 (1999-04-20) abrégé	1-8
X	& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; abrégé	1-8
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Denis, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 01/02518

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 5 705 551 A (ERCILLO JESSE C ET AL)  6 janvier 1998 (1998-01-06)  colonne 4, ligne 39 - colonne 5, ligne 6  colonne 5, ligne 59 - ligne 62  colonne 6, ligne 5 - ligne 44  revendications 1-25</p>	7,8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02518

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5427850	A	27-06-1995	JP 2713519 B2	16-02-1998
			JP 5194923 A	03-08-1993
			KR 225664 B1	15-10-1999
			KR 225665 B1	15-03-2000
			US 5286781 A	15-02-1994
JP 11106729	A	20-04-1999	AUCUN	
US 5705551	A	06-01-1998	US 5322876 A	21-06-1994
			AT 177458 T	15-03-1999
			AU 672187 B2	26-09-1996
			AU 3242893 A	28-06-1993
			CA 2125185 A1	10-06-1993
			DE 69228612 D1	15-04-1999
			DE 69228612 T2	09-09-1999
			EP 0615530 A1	21-09-1994
			ES 2128413 T3	16-05-1999
			FI 942652 A	04-08-1994
			JP 7504213 T	11-05-1995
			WO 9311187 A1	10-06-1993